

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-373459

(43)Date of publication of application : 26.12.2002

(51)Int.Cl.

G11B 7/26
C23C 14/34

(21)Application number : 2001-179831

(71)Applicant : SUMITOMO METAL MINING CO LTD

(22)Date of filing : 14.06.2001

(72)Inventor : NAKAI TSUKASA

(54) SPUTTERING TARGET FOR OPTICAL DISK PROTECTING FILM, AND THE OPTICAL DISK PROTECTING FILM FORMED BY USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a sputtering target for forming an optical disk protecting film, which can be used for DC sputtering, whose characteristics hardly deteriorate, when data are rewritten and which is suitable for an optical disk coping with high recording density, and to provide the optical disk protecting film formed by using the sputtering target.

SOLUTION: This sputtering target, having 1×10^{-4} to $1.5 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ for electrical resistivity at 25°C , is obtained by sintering a raw material mixture, containing substantially ZnS and at least one dopant element selected from the group consisting of Al, In, Ag, Cu, N, Li, Na and Cl.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-373459

(P2002-373459A)

(43) 公開日 平成14年12月26日 (2002. 12. 26)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テマコード*(参考)

G 1 1 B 7/26

5 3 1

G 1 1 B 7/26

5 3 1

4 K 0 2 9

C 2 3 C 14/34

C 2 3 C 14/34

A 5 D 1 2 1

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2001-179831(P2001-179831)

(22) 出願日 平成13年 6 月14日 (2001. 6. 14)

(71) 出願人 000183303

住友金属鉱山株式会社

東京都港区新橋 5 丁目11番 3 号

(72) 発明者 中居 司

東京都青梅市末広町 1 - 6 - 1 住友金属

鉱山株式会社電子事業本部内

(74) 代理人 100106596

弁理士 河備 健二

Fターム(参考) 4K029 BA51 BC07 BD00 DC05 DC34

5D121 AA04 EE09

(54) 【発明の名称】 光ディスク保護膜用スパッタリング・ターゲット及びそれを用いて形成した光ディスク保護膜

(57) 【要約】

【課題】 DCスパッタリングが可能で、かつデータ書換え時の特性劣化が小さい、高記録密度対応の光ディスクに好適な保護膜用スパッタリング・ターゲット及び光ディスク保護膜の提供。

【解決手段】 実質的に Zn S と、Al、In、Ag、Cu、N、Li、Na 及び Cl からなる群から選択される少なくとも 1 種のドーパント元素とを含有する原料混合物を焼結して得られるターゲットであって、該ターゲットの 25℃における電気抵抗率が $1 \times 10^{-4} \sim 1.5 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ であることを特徴とする、DCスパッタリングの可能な光ディスク保護膜用スパッタリング・ターゲット、さらには、これらを用いて作成した光ディスク保護膜により提供。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 実質的にZnSと、Al、In、Ag、Cu、N、Li、Na及びClからなる群から選択される少なくとも1種のドーパント元素とを含有する原料混合物を焼結して得られるターゲットであって、該ターゲットの25℃における電気抵抗率が $1 \times 10^{-4} \sim 1.5 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ であることを特徴とする、DCスパッタリングの可能な光ディスク保護膜用スパッタリング・ターゲット。

【請求項2】 原料混合物は、さらに、SiO₂、TiO₂、ZrO₂、Ta₂O₅、Nb₂O₅、SiC、AlN及びBNからなる群から選択される少なくとも1種の非晶質化剤を含有することを特徴とする、請求項1に記載の光ディスク保護膜用スパッタリング・ターゲット。

【請求項3】 非晶質化剤は、0.1～20mol%含有することを特徴とする請求項2に記載の光ディスク保護膜用スパッタリング・ターゲット。

【請求項4】 請求項1～3のいずれかに記載のターゲットを用いて得られる光ディスク用保護膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、光ディスク保護膜用スパッタリング・ターゲット及びそれを用いて形成した光ディスク保護膜に関し、さらに詳しくは、DCスパッタリングが可能で、かつデータ書換え時の特性劣化が小さい、高記録密度に対応しうる光ディスクに好適な保護膜用スパッタリング・ターゲット及び光ディスク保護膜に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、コンピュータ情報、映像情報や音楽情報の記録媒体である光記録ディスク（以下、単に光ディスクともいう）の普及がめざましい。光ディスクには、CD（Compact Disk）、DVD（Digital Versatile Disk）、MD（MiniDisk）等がよく知られ、記録、読取りの方式によって構造は異なるが、いずれも透明な基板上に複数の機能性薄膜が層状に形成されている。オーバーライト（上書き）可能な光ディスクの場合、ポリカーボネート（PC）、ポリメチルメタクリレート（PMMA）などプラスチック製の透明基板に、溝（ランド、グループ）が設けられ、下部保護膜（下部誘電体膜ともいう）、記録膜及び上部保護膜が順次形成され、上部保護膜には、さらにAl-Ti系などの反射膜、紫外線（UV）硬化樹脂がオーバーコート層として形成されている。

【0003】これらの中で、相変化型光ディスク、すなわち、光ディスク記録膜層の所定場所へレーザーを局所的、かつ瞬間的に照射して加熱後、冷却しデータを記録するタイプの光ディスクが最近になって注目を集めてい

る。この相変化型光ディスクには、CD-RW（Rewritable）、DVD-RW、DVD+RW、DVD-RAM（Random Access Memory）及びDVRなどがあり、記録膜材料としては、In-Se系、In-Sb-Te系、Ge-Te-Sb系、Ag-In-Sb-Te系等の合金が一般的である。レーザーの照射を受けた部分は、約500～600℃で固体から液体状態に相変態され、冷却されると再び固体状態に戻るが、相変化型光ディスクは、このような記録膜材料の性質を利用したものである。レーザー照射部分を、結晶状態にするかアモルファス（非晶質）状態にするかは、冷却速度で制御され、記録データは、相状態による膜の反射率の違いで読みとられる。

【0004】相変化型光ディスク記録膜層のレーザー照射部（相変態部）は、記録時に大きな体積膨張と収縮に遭遇する。記録膜層以外の層も同様に加熱、冷却されるため、各層間で熱膨張係数に差が生じ、相当の応力（残留応力を含む）が発生する。この現象は液体状態へ相変態しない消去時でも同じである。このため保護膜には過酷な環境に耐えて記録膜を保護する機能が要求され、光学的な特性と共に重要な機能と位置付けられている。

【0005】従来の保護膜は、ZnSに対し、20mol%を超える量のSiO₂を添加して得たスパッタリング・ターゲット（以下では、ZnS+SiO₂系ターゲットと称する）で製造されている。スパッタリング法には、アルゴンプラズマを高周波で発生させる高周波スパッタリング法（以下、RFスパッタリングと記述する）、直流電力で発生させる直流スパッタリング法（以下、DCスパッタリングと記述する）があり、主流を占めている。いずれも高効率化のため、ターゲットの裏側にマグネットを配置してアルゴンプラズマをターゲット直上に集中させ、アルゴンイオンの衝突効率を上げて低いガス圧で成膜可能としたマグネトロン・スパッタ法が付加されている。

【0006】ZnS+SiO₂系ターゲットを用いたスパッタリング法として、例えば、特開11-229128号公報を挙げることができる。SiO₂と、Al₂O₃をそれぞれ特定量含有したZnSからなるスパッタリング・ターゲットが開示され、ZnSのα型結晶、β型結晶の混在比率を特定範囲にすることで、保護膜の製造時にパーティクルを低減できるとしている。ところが、このZnS+SiO₂系ターゲットは、その構成材料であるZnS、SiO₂が共に電気絶縁体であるため、DCスパッタリングによる成膜が困難なことから、専らRFスパッタリングによらねばならない。一般に、RFスパッタリングは、DCスパッタリングに比べて成膜速度が小さい。ZnS+SiO₂系ターゲットで成膜した保護膜層は記録層の上下に2層必要であり、記録膜層、反射膜層よりも厚膜化されることから、保護膜の成膜時間が光ディスク生産の律速段階となっている。成膜速度を

上げるため大電力を投入してスパッタリングするが、ZnS+SiO₂系ターゲットが脆く、熱伝導率が低いことから、成膜時にターゲットが割れる危険性も増加している。高強度のターゲットを用いても、割れ、クラックの発生を完全に阻止するのは困難とされている。一方、特開2001-11601号公報では、パーティクルが発生し、基板へ異物が堆積する原因物質にSiO₂が関与しているとして、これを使用せず、B₂O₃、P₂O₅などガラス形成酸化物の粉末をZnS粉末と混合して、特定条件で焼結し、光ディスク保護膜用材料を製造する方法が開示されている。これによれば基板への異物堆積を抑制しうが、DCスパッタリングによる成膜の可能性については記載されていない。

【0007】このような状況下、DCスパッタリングによって製造でき、データ書換え時の特性劣化が小さく、高記録密度に対応しうる光ディスクに好適な保護膜用スパッタリング・ターゲットが切望されていた。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、こうした従来技術の問題点を鑑み、DCスパッタリングが可能で、かつデータ書換え時の特性劣化が小さく、高記録密度に対応しうる光ディスクに好適な光ディスク保護膜用スパッタリング・ターゲット及びそれを用いて形成した光ディスク保護膜を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、光ディスク用保護膜の主成分となるZnSに、特定のドーパント元素、及び所望に応じて特定の非晶質化剤を配合した後、これら原料混合物を焼結したところ、DCスパッタリングが可能で、かつデータ書換え時の特性劣化が小さく、高記録密度に対応しうる光ディスク保護膜用スパッタリング・ターゲットが得られることを見出し、本発明を完成させるに至ったものである。すなわち、本発明の第1の発明によれば、実質的にZnSと、Al、In、Ag、Cu、N、Li、Na及びClからなる群から選択される少なくとも1種のドーパント元素とを含有する原料混合物を焼結して得られるターゲットであって、該ターゲットの25℃における電気抵抗率が $1 \times 10^{-4} \sim 1.5 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ であることを特徴とする、DCスパッタリングの可能な光ディスク保護膜用スパッタリング・ターゲットが提供される。

【0010】また、本発明の第2の発明によれば、第1の発明において、原料混合物は、さらに、SiO₂、TiO₂、ZrO₂、Ta₂O₅、Nb₂O₅、SiC、AlN及びBNからなる群から選択される少なくとも1種の非晶質化剤を含有することを特徴とする、光ディスク保護膜用スパッタリング・ターゲットが提供される。

【0011】また、本発明の第3の発明によれば、第2の発明において、非晶質化剤は、0.1～20mol%

含有することを特徴とする光ディスク保護膜用スパッタリング・ターゲットが提供される。

【0012】一方、本発明の第4の発明によれば、第1～3のいずれかの発明に係るターゲットを用いて得られる光ディスク用保護膜が提供される。

【0013】

【発明の実施の形態】以下、本発明の光ディスク保護膜用スパッタリング・ターゲット及びそれを用いて形成した光ディスク保護膜について詳細に説明する。

10 【0014】1. 光ディスク保護膜用スパッタリング・ターゲット

本発明の光ディスク保護膜用スパッタリング・ターゲットは、実質的にZnSと、Al、In、Ag、Cu、N、Li、Na及びClからなる群から選択される少なくとも1種のドーパント元素とを含有する原料混合物を焼結して、25℃における電気抵抗率を特定範囲内にすることが必要であり、これによって、DCスパッタリングに適用できる光ディスク保護膜用スパッタリング・ターゲットを得ることができた。

20 【0015】主要な成分であるZnSとして、純度が99.99%以上に精製された原料を使用することが好ましいが、実質的には、ZnSやドーパント元素の原料中、該ターゲットの製造中に混入しうる極く微量な不純物は許容される。ZnSにはα型相、β型相の結晶状態があるが、本発明ではα型相、β型相のいずれも使用でき、それら混合物を用いてもよい。

30 【0016】ドーパント元素は、ZnSの電気抵抗を低減させる機能を有する元素であって、Al、In、Ag、Cu、N、Li、Na及びClからなる群から少なくとも1種を選択する。ドーパント元素は、ZnSの電気抵抗率を下げる機能を主目的として添加されるが、熱伝導率を向上させ、ZnSの結晶粒を微細化して非晶質化（アモルファス化）させることにより、ターゲットを割れ難くする機能も併せ持っている。

40 【0017】添加量は、元素の種類や、ZnSへの添加方法によっても異なるため、ドーピング後のZnSがもつ電気抵抗率で規定する。電気抵抗率は、Van der Pauw法を用いて測定した数値である。通常、添加量を多くすれば、電気抵抗率は下がるが、添加元素や添加方法、後処理方法の如何によっては上昇することもあり、ターゲットの25℃における電気抵抗率が $1 \times 10^{-4} \sim 1.5 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ の範囲内となる量を予測して添加する。通常、0.8～2000ppmを目安とすればよい。ドーピングにより、ZnSの電気抵抗率を $1 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 未満とすれば、DCスパッタリングが容易になるが、膜の光学的特性が変化し、着色化などの現象が生じる。また、ZnS系の保護特性が大幅に変化し、書換え時に光ディスクの特性が劣化する。逆に、 $1.5 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ を超えると、従来のようにDCスパッタリングができず、書換え時に光ディスクの

特性が劣化する。なお、これらの元素2種以上を添加しても、所望の特性を達成できる。組合わせうる元素としては、AlとN、NaとLiなどがある。

【0018】本発明の光ディスク保護膜用スパッタリング・ターゲットを製造するには、先ず、上記のドーパント元素をZnS粉体に添加して原料混合物を調製する。ZnS粉体は、ドーパント元素が均一に分散・混合できるよう、例えば粒径 $5\mu\text{m}$ 以下に予め粉碎しておくことが望ましい。粉碎手段としては、ボールミル、ジェットミル、振動ミル、高速媒体拡散ミルなど公知の手段が採用できる。原料混合物は、必要によりバインダーで結合し、粒度を整えればよい。ドーパント元素として、N、Na、Li、Al、In、Ag又はCuを用いる場合には、ZnS粉体中にそのまま添加する。また、Clは、ZnCl₂粉体の化合物としてZnS粉体をドーピングしてもよい。この原料混合物を、アルゴンなど不活性ガス雰囲気下、ホットプレス法などにより成形する。次いで焼結炉に移し、 1100°C 以下の温度、 $250\sim400\text{Kg}/\text{cm}^2$ の圧力で焼結する。焼結体は粗大結晶粒($\alpha\text{-ZnS}$ 相)が起点となって割れを生ずると考えられ、これを防止するためには、 $950\sim1100^{\circ}\text{C}$ の温度に設定するのが望ましい。かかる焼結工程だけでなく、これに仮焼工程及び／又はアニール工程を付加すれば、より低抵抗なターゲットの製造が期待できる。ホットプレス法で成形した場合、焼結体の残留歪みを除去するため、焼結後に、降温中に圧力を抜重あるいは電気炉に投入して、大気中又は真空中、 $500\sim700^{\circ}\text{C}$ で1時間程度、焼結体を保持するとよい。こうして高密度、高強度な焼結体を得ることができる。焼結体は最後に研磨、切断などの機械加工を施し、銅板等に張り合わせればスパッタリング・ターゲットとなる。

【0019】原料混合物には、さらに、SiO₂、TiO₂、ZrO₂、Ta₂O₅、Nb₂O₅、SiC、AlN及びBNからなる群から選択される少なくとも1種の非晶質化剤を含有できる。これらの物質は、ZnSの結晶構造の秩序を少なくとも部分的に乱して、非晶質化する機能を有する。非晶質化剤は、記録膜や反射膜等との濡れ性等を向上させ、オーバーライト時のデータの劣化を抑える機能も有する。特に好ましいのは、SiO₂、ZrO₂であり、中でもSiO₂が好適である。

【0020】本発明の光ディスク保護膜用スパッタリング・ターゲットにおいて、かかる非晶質化剤は、ZnSに対して0.1~20mol%含有させる。ドーパント元素を添加しているので、従来よりも非晶質化剤は少量で済む利点があるが、0.1mol%未満では、オーバーライト時のデータの劣化を抑制できない。逆に20mol%を越えると、電気抵抗が高くなり、DCスパッタリングを採用できず、たとえRFスパッタリングで保護膜を作成しても、その光学的特性が変化し、着色化を招く。特に好ましくは、5~15mol%含有させる。こ

れらの非晶質化剤は、2種以上組合わせて添加してもよく、組合わせうる化合物としては、TiO₂とZrO₂、Nb₂O₅とAlNなどが挙げられる。なお、SiC粉体、AlN粉体の市販品は比較的低純度であるが、前記ドーパントを添加すれば導電性粉体を調製でき、特に、ドーパントとしてAlを用いると効果が大きい。

【0021】2. 光ディスク保護膜

本発明の光ディスク用保護膜は、光ディスクの記録膜を物理的ストレスから保護するものであり、上記1.に記載のターゲットを用いて得られる保護膜である。光ディスクは、前記の記録媒体であれば特に限定されず、あらゆる光記録ディスクを包含する。記録膜層はGe-Sb-Te系、Ag-In-Sb-Te系に代表され、DCスパッタリングなどで成膜されている。本発明の光ディスク保護膜もDCスパッタリングなどで成膜され、特に相変化型光ディスクにおいて、データの書換えに伴う過酷な環境から記録膜層を保護できる。このような保護膜は、高温・高湿状態でディスクを長時間放置しても、ディスク特性を低下させることがない。

【0022】本発明の保護膜の膜厚は、記録膜層や反射膜層と比べて厚く成膜される。本発明のターゲットを用いれば、DCスパッタリングによって高い成膜速度を達成できる。ターゲットが割れない程度の大電力を印加できるが、例えば600~2600W、好ましくは1000~1500Wを投入してスパッタリングする。但し、2600Wを超えるとターゲット割れの頻度が増加し好ましくない。DCスパッタリング装置には、高周波電力を同時に印加できる装置がある。放電開始時には着火性や放電安定性が高いとされており、高抵抗のターゲットでも使用できる利点がある。マグネトロン・スパッタ装置は、ターゲット下部マグネットの強度が強いほど放電し易く、本発明は、非磁性体ターゲット用のカソードと、強磁性体ターゲット用のカソードが配置されたマグネトロン・スパッタ装置も有効に適用できる。スパッタリング条件であるが、真空度、アルゴンガス圧などの性能は、装置の機種によって異なり、前記した投入電力量のほか、ターゲット・基板間距離、成膜時間は作成すべき保護膜によって適宜制御されるものである。なお、保護膜の上に形成される反射膜層は、Al合金、Ag合金など電氣的に導体であるため、これにもDCスパッタリングが適用できる。

【0023】

【実施例】以下、本発明の具体的構成を実施例により詳しく説明するが、本発明はこれら実施例により何ら限定されるものではない。

【0024】(実施例1~32) ZnSへ各種ドーパント元素(0.8~2000ppm)、又はこれと非晶質化剤(0.1~20mol%)を添加し、焼結体を製造し特性を調べた。ZnSは純度99.99%の粉体(α

型相と β 型相の混合物)を用いた。ドーパント原料として、純度99.99%のAl、Ag、Cu、 In_2S_3 及び ZnCl_2 の粉体を選び、N、Na及びLiは、ZnS粉体の調製時に添加した。Cl源には ZnCl_2 粉体を用いた。Al、In、Ag、Cu及びClについてもZnS粉体の調製時に添加することで、より低抵抗のZnS粉体が得られた。非晶質化剤としては、 SiO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 Ta_2O_5 、 Nb_2O_5 、SiC、AlN及びBN粉体を用いた。SiC、AlNは低純度であったが、ドーパント元素を添加することにより導電性粉体とした。原料混合物は造粒・成形し、Ar等の不活性ガス雰囲気中、ホットプレス法により焼結体を作製した。焼結工程だけでなく、仮焼、アニール工程を加えてZnSを低抵抗化した。焼結体を機械加工してスパッタリング・ターゲットとした。ターゲット組成および膜組成は、ICP(Induced Coupling Plasma Analysis)、又はEPMA(Electron Probe MicroAnalysis)により分析し、ターゲット組成と膜組成がほぼ同じになることを確認した。上記のターゲットを用いて、DCスパッタリングが可能な領域を調査した。上記の要領でドーパント元素、又はこれと非晶質化剤入*

*りの小さなZnS焼結体を作成し、25℃、真空中における電気伝導率、又は電気抵抗率を測定して判定した。DCスパッタリング可能な低抵抗の組成系について、実際にスパッタリング装置にて放電試験を行った。電気抵抗率は、Van der Pauw法で測定し、Hall係数も測定して、良好なドーピング条件を検討した。ターゲットサイズは、6インチ×3mmとした。スパッタリング装置として、日本真空技術(株)(ULVAC)製、SBH-2306RDEを用い、表1の放電条件において試験した。アネルバ(株)製のマグネトロン・スパッタリング装置(ILC-3100)でも同様に試験した。ZnSにドーパント元素のみ添加した時の結果を表2、さらに非晶質化剤も添加した場合の結果を表3に列挙した。Arガス圧、ターゲット・基板間の距離(T/S間距離)を変化させると、安定に放電した領域があり、現実的にDCスパッタリング可能(○印)といえる。なお、高周波電力を同時に印加できるDCスパッタリング装置でも、純粋にDC電圧のみで放電できると判定できた。

【0025】

【表1】

スパッタ装置 (マグネトロンスパッタ装置)	SBH-2306RDE (日本真空技術(株):ULVAC製)
到達真空度 [Pa]	5.0~10.2×10 ⁻⁵
Arガス圧 [Pa]	0.3~2.5
投入電力量 [W]	DC 200~3000
ターゲット-基板間距離 T/S[mm]	30~100
基板	ガラス、ポリカーボネート(PC)
成膜時間 [min.]	1~10
その他	静止対向および基板回転

【0026】

【表2】

	添加元素	電気抵抗率[$\Omega \cdot \text{cm}$]	DCスパッタの可否
実施例 1	Al	1.0×10^4	○
2	Al	1.1×10^4	○
3	Ag	0.9×10^4	○
4	Ag	1.0×10^4	○
5	Cu	0.9×10^4	○
6	Cu	1.1×10^4	○
7	In	1.0×10^4	○
8	In	1.0×10^4	○
9	N	1.0×10^4	○
10	N	1.1×10^4	○
11	Na	0.9×10^4	○
12	Na	1.1×10^4	○
13	Li	1.0×10^4	○
14	Li	1.1×10^4	○
15	Cl	1.1×10^4	○
16	Cl	0.9×10^4	○
比較例 1	—	4.2×10^{12}	×
2	Al	2.0×10^4	×

【0027】

20 【表3】

	非晶質化剤	ドーパント元素	電気抵抗率[$\Omega \cdot \text{cm}$]	DCスパッタの可否
実施例 17	SiO ₂	Ag	1.4×10^4	○
18	SiO ₂	N	1.1×10^4	○
19	TiO ₂	In	1.4×10^4	○
20	TiO ₂	Al	1.1×10^4	○
21	ZrO ₂	Ag	1.4×10^4	○
22	ZrO ₂	N	1.1×10^4	○
23	Ta ₂ O ₅	Cl	1.4×10^4	○
24	Ta ₂ O ₅	In	1.1×10^4	○
25	Nb ₂ O ₅	Al	1.4×10^4	○
26	Nb ₂ O ₅	Ag	1.1×10^4	○
27	SiC	N	1.4×10^4	○
28	SiC	Cl	1.1×10^4	○
29	AlN	In	1.4×10^4	○
30	AlN	Al	1.1×10^4	○
31	BN	Cl	1.4×10^4	○
32	BN	Ag	1.1×10^4	○
比較例 3	SiO ₂	Cl	2.3×10^4	×

【0028】（比較例1～3）ZnSのみ用いた場合、ドーパント元素としてAlを少量（0.7 ppm）添加した場合、少量（0.5 ppm）のClと非晶質化剤（20 mol%のSiO₂）を添加した場合について、上記実施例と同様にして、焼結体を製造し特性を調べた。現実にはDCスパッタリング可能かどうか判定するため、Arガス圧、ターゲット・基板間の距離（T/S間距離）を変化させたところ、表2、表3に示したように、いかなる条件においても放電が起こらず、DCスパッタリングは困難なことが分かった（×印）。

【0029】（実施例33）上記の放電試験によってD

40 C放電可能であったターゲットを用いて、ガラス基板上に保護膜を成膜し、熱伝導性、屈折率、膜組織を観察した。膜の熱拡散率をACカロリメトリ法で、膜の比熱をDSC（示差走査熱量計）で測定し、さらに膜密度も測定した。これらは全て、25℃、真空中で行った。屈折率はエリプソメータを用いて測定し、結晶組織はSEMおよびTEMで観察した。測定値から、（1）式によって膜の熱伝導率を求めた。

$$\lambda = \alpha \cdot C_p \cdot \rho_d \quad \dots (1) \text{式}$$

ここで、 λ 、 α 、 C_p 及び ρ_d は、それぞれ薄膜の熱伝導率[W/m・K]、熱拡散率[cm²/sec]、比

50

熱 $[J/g \cdot K]$ 及び密度 $[g/cm^3]$ である。その結果、本発明のドーパント元素である、Al、In、Ag、Cu、N、Li、Na又はClを用いた場合、熱伝導率はドーパント元素を用いないZnS膜よりやや増加することが分かった。屈折率は、 $\lambda = 780$ 、 650 及び 400nm の3波長にて、ドーパント元素を用いないZnS膜とほぼ同等であり、膜組織は、ZnS+SiO₂膜と同様なアモルファス相を形成していた。非晶質化剤としてSiO₂、TiO₂、ZrO₂、Ta₂O₅、Nb₂O₅、SiC、AlN又はBNを用いた場合、熱伝導率はZnS+SiO₂膜とほぼ同等であった。屈折率は、 $\lambda = 780$ 、 650 及び 400nm の3波長にて、ほぼZnS+SiO₂膜と同様なアモルファス相を形成していた。すなわち、本発明のターゲットを用いれば、ZnS+SiO₂系ターゲットを用いた場合と同等以上の保護膜が得られることが分かった。

【0030】(実施例34) 上記保護膜を用いてCD系用、DVD系用のディスク2種類を作成し、ディスク特性を評価した。射出成形により作製された厚さ 1.2mm 、直径 120mm 、ピッチ $1.6\mu\text{m}$ 、深さ 50nm の溝付きポリカーボネート基板上に、下部保護層、記録層、上部保護層及び反射層を順次形成した(下部保護層と、上部保護層はDCスパッタリングで成膜した)。続いて、反射層の上に紫外線硬化樹脂(UV硬化樹脂)をスピコート法により塗布、紫外線を照射、硬化させ、オーバーコート層として $5\mu\text{m}$ 積層し、CD系の評価用ディスクとした。一方、上記基板を、射出成形により作製された厚さ 0.6mm 、直径 120mm 、ピッチ $0.8\mu\text{m}$ 、深さ 30nm の溝付きポリカーボネート基板に代え、上記と同様にして、下部保護層、記録層、上部保護層、反射層を順次形成した。さらに、UV硬化樹脂をスピコート法により塗布、硬化させ、オーバーコート層として $4\mu\text{m}$ 積層し、これに何も形成されていない厚さ 0.6mm 、直径 120mm のポリカーボネート基板(いわゆる、ブランク・ディスク)を、紫外線硬化樹脂を用いて張り合わせ、DVD系用の評価用のディスクとした。なお、記録膜層にはAg₂In₄Sb₆₉Te₂₅ターゲットを、保護膜層には本発明のターゲットを、反射膜層にはAlTiが 1.5at. \% のターゲットを用いた。CD系のディスクは、波長 780nm の半

導体レーザー光を、NA0.55のレンズを通して、媒体面で直径 $1\mu\text{m}$ のスポット径に絞り込んで基板から照射し、ディスク特性を評価した。DVD系のディスクは、波長 633nm の半導体レーザー光をNA0.6のレンズを通して、媒体面で直径 $0.5\mu\text{m}$ のスポット径に絞り込んで基板から照射し、ディスク特性を評価した。成膜後の記録層は、非結晶であったが、ディスク特性を測定するに際し、最初に媒体面で 10mW のDC光でディスク全面を十分に結晶化させ、それを初期(未記録)状態とした。各線速にてレーザーパワーを $P_e/P_w = 0.5$ として、 P_w を $8 \sim 16\text{mW}$ まで変化させ、CNR(キャリア対ノイズ比)が大きく、ジッターが小さくなる条件を選択し、ディスク特性を測定した。このときの光ディスクの線速は、CD系のディスクに対しては、 2.0 、 5.0 及び 10.0m/sec の3水準、DVD系のディスクに対しては、 7.0 及び 15.0m/sec の2水準とした。読み取りパワー P_r は、 0.9mW とした。また、ディスク特性としては、CNR(キャリア対ノイズ比)、ジッターの他に変動度も測定した。また、記録層のCNRが大きく、ジッターが小さくなる条件にして、各ディスクを 80°C 、かつ $85\% \text{RH}$ の高温高湿の状態に 500 時間放置後、各線速にて再生し、ディスク特性を測定した(この試験を、高温高湿保管試験と称する)。その結果、本発明のターゲットを保護膜層に用いれば、良好な初期特性を有する光ディスクを作成でき、かつ高温高湿保管試験後はCNR、ジッターおよび変動度にほとんど変化が見られなかった。

【0031】(比較例4) 一方、比較例1~3のターゲットを用いて製造した光ディスクで、上記と同様に高温高湿保管試験を行った。CNR、ジッターおよび変動度が大きく変化してしまうか、初期特性において良好な特性を有する光ディスクを作成できなかった。

【0032】

【発明の効果】本発明によれば、DCスパッタリングが可能で、データ書換え時の特性劣化が小さく、高記録密度に対応した光ディスクを製造するに好適な保護膜用スパッタリング・ターゲットを提供できることから、優れた性能の光ディスク保護膜が形成でき、その工業的価値は極めて大きい。